

中华人民共和国国家标准

食品包装用苯乙烯－丙烯腈共聚物 和橡胶改性的丙烯腈－丁二烯－苯 乙烯树脂及其成型品中残留 丙烯腈单体的测定

GB/T 17338—1998

**Determination of residual acrylonitrile monomer
in styrene – acrylonitrile copolymers and rubber –
modified acrylonitrile – butadiene – styrene resins
and their products used for food packaging**

1 范围

本标准规定了顶空气相色谱法（HP－GC）测定丙烯腈－苯乙烯共聚物（AS）和丙烯腈－丁二烯－苯乙烯共聚物（ABS）中残留丙烯腈的方法。

本标准适用于丙烯腈－苯乙烯以及丙烯腈－丁二烯－苯乙烯树脂及其成型品中残留丙烯腈单体的测定，也适用于橡胶改性的丙烯腈－丁二烯－苯乙烯树脂及成型品中残留丙烯腈单体的测定。

本方法最低检出量：氮－磷检测器法（NPD）为 0.5mg/kg；氢火焰检测器法（FID）为 2.0mg/kg。

第一篇 气相色谱氮－磷检测器法（NPD）

2 原理

将样品置于顶空瓶中，加入含有已知量内标物丙腈（PN）的溶剂，立即密封，待充分溶解后将顶空瓶加热使气液平衡后，定量吸取顶空气进行色谱（NPD）测定，根据

内标物响应值定量。

3 试剂

3.1 试剂纯度：用于本试验的应是分析纯试剂。若采用其他级别的试剂，则必须有足够高的纯度，不致降低测定的准确度。

3.2 溶剂：N，N-二甲基甲酰胺或 N，N-二甲基乙酰胺（DMA）。溶剂的顶空气进行色谱测定时，在丙烯腈（AN）和丙腈（PN）的保留时间处不得出现干扰峰。

3.3 丙腈：色谱级。

3.4 丙烯腈：色谱级。

4 仪器

4.1 气相色谱仪

应配有氮-磷检测器。

最好使用具有自动采集分析顶空气的装置，如人工采集和分析顶空气，应附加下列设备：

4.1.1 恒温浴，能保持 $90^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

4.1.2 采集和注射顶空气的气密性好的注射器。

4.2 顶空瓶瓶口密封器。

4.3 5.0mL 顶空采样瓶。

4.4 铝质密封瓶帽。

4.5 内表层覆盖有聚四氟乙烯膜的气密性优良的丁基橡胶或硅橡胶。

5 分析步骤

5.1 内标法校准

5.1.1 准备一个含有已知量内标物（PN）聚合物溶剂。

5.1.2 用 100mL 容量瓶，事先注入适量的溶剂（3.2）。准确称入约 10mg 的 PN，用溶剂（3.2）稀释至刻度，摇匀。计算出此溶液 A 中 PN 的浓度（mg/mL）。

5.1.3 准确移取 15.0mL 溶液 A 置于 250mL 容量瓶中，用溶剂（3.2）稀释到体积刻度，摇匀。此溶液每月配制一次。如下计算此溶液 B 中 PN 的浓度（见式 1）：

$$C_B = \frac{C_A \times 15}{250} \dots\dots\dots (1)$$

式中： C_A ——溶液 B 中 PN 浓度，mg/mL；

C_B ——溶液 A 中 PN 浓度，mg/mL。

5.1.4 在事先置有适量溶剂（3.2）的 50mL 容量瓶中，准确称入约 150mg 丙烯腈（AN），用溶剂（3.2）稀释至体积刻度，摇匀，计算此溶液 C 中 AN 的浓度（mg/mL）。此溶液每月配制一次。

5.1.5 于三只顶空气瓶中各移入 5.0mL 溶液 B，用垫片和铝帽封口。

5.1.6 用一支经过校准的注射器，通过垫片向每个瓶中准确注入 10 μ L 溶液 C，摇匀。作为工作标准液。

5.1.7 计算工作标准液（5.1.6）中 AN 的含量（ m_i ）和 PN 的含量（ m_s ），见式（2）和式（3）。

$$m_i = V_c \times C_{AN} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中： m_i ——工作标准液中 AN 的含量，mg；

V_c ——溶液 C 的体积，mL；

C_{AN} ——溶液 C 中 AN 的浓度，mg/mL。

$$m_s = V_B \times C_{PN} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中： m_s ——工作标准溶液中 PN 的含量，mg；

V_B ——溶液 B 的体积，mL；

C_{AN} ——溶液 B 中 PN 的浓度，mg/mL。

5.1.8 按 5.3 中所推荐的操作条件和 5.2、5.4 中叙述的操作过程的同样条件，抽取 2.0mL 工作标准液（5.1.6）的顶空气注入气相色谱仪。由 AN 的峰面积 A_i 和 PN 的峰面积 A_s ，以及他们的已知量（5.1.7），按式（4）确定校正因子 R_f ：

$$R_f = \frac{m_i \times A_s}{m_s \times A_i} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中： R_f ——校正因子；

m_i ——工作标准液中 AN 的含量，mg；

A_s ——PN 的峰面积；

m_s ——工作标准溶液中 PN 的含量，mg；

A_i ——AN 的峰面积。

举例：

	质量（mg）	峰面积（积分计数）
丙烯腈（AN）	0.030	21 633
丙腈（PN）	0.030	22 282

$$R_f = \frac{0.030 \times 22\ 282}{0.030 \times 21\ 633} = 1.03$$

5.2 样品处理

取来的样品应全部保存在密封瓶中。制成的样品溶液应在 24h 内分析完毕，如超过 24h 应报告溶液的存放时间。

5.2.1 充分混合被测样品，使所选的试样有足够的代表性，称取 $0.5\text{ g} \pm 0.005\text{ g}$ 样品于顶空瓶中，记录试样质量。

5.2.2 向顶空瓶中加 5.0mL 溶液 B (5.1.3)。盖上垫片、铝帽密封后，充分振摇，使瓶中的聚合物完全溶解或充分分散。

5.3 气相色谱条件

5.3.1 色谱柱： $\phi 3\text{mm} \times 4\text{m}$ 不锈钢材质柱

填充涂有 15% 聚乙二醇-20M 于上试 101 白色酸性担体 (60~80 目)。

5.3.2 温度

柱温：130℃；

汽化温度：180℃；

检测器温度：200℃。

5.3.3 气体速度

载气 N_2 流速：25~30mL/min。

5.3.4 其他条件

氮气 99.95% 或更高纯度。

氢气经干燥、纯化。

空气经干燥、纯化。

5.4 测定

5.4.1 把顶空瓶置于 90℃ 的浴槽里热平衡 50min。用一支加过热的气体注射器，从瓶中抽取 2.0mL 已达气液平衡的顶空气，立刻注入气相色谱仪进行测定。气相色谱仪操作条件按 5.3 所述内容设定，如使用自动顶空分析的商品仪器，按该仪器的说明书调节。

5.5 计算

样品中残留丙烯腈的含量 (c , mg/kg) 按式 (5) 计算：

$$c = \frac{m'_s \times A'_i \times R_f \times 1\,000}{A'_s \times m} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中： c ——样品含量，mg/kg；

A'_i ——试样溶液中 AN 的峰面积或积分计数；

A'_s ——试样溶液中 PN 的峰面积或积分计数；

m'_s ——试样溶液中 PN 的量，mg；

m ——试样的质量, g。

举例:

$$A'_i = 35\,416 \text{ (积分计数)}$$

$$A'_s = 25\,112 \text{ (积分计数)}$$

$$m'_s = 0.030 \text{ mg}$$

$$R_f = 1.03$$

$$m = 0.500 \text{ g}$$

$$c = \frac{0.030 \times 35.416 \times 1.03 \times 1\,000}{25\,112 \times 0.500\,0} = 87.2 \text{ mg/kg}$$

5.6 重复性

同一操作者, 在同一仪器上, 对同一试样的两次平行测定的相对偏差, 应不超过 15%。

第二篇 气相色谱氢火焰检测器法 (FID)

6 原理

样品经 N, N-二甲基甲酰胺溶剂溶解于顶空气测定瓶中, 加热使待测成分达到气液平衡, 然后定量吸取顶空气进行色谱 (FID) 测定。根据保留时间定性, 并与标准峰高比较定量。

7 试剂

7.1 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯, 在丙烯腈保留时间处应无干扰峰。

7.2 丙烯腈 (AN): 分析纯。

7.3 GDX-102 (60~80 目)。

7.4 丙烯腈标准贮备液: 称取丙烯腈 0.050 0g, 加 N, N-二甲基甲酰胺稀释定容至 50mL, 此贮备液每毫升相当于丙烯腈 1.0mg, 贮于冰箱中。

7.5 丙烯腈标准使用液: 吸取贮备液 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.6mL。分别移入 10mL 容量瓶中, 各加 N, N-二甲基甲酰胺稀释至刻度, 混匀 (每毫升分别相当于丙烯腈 20, 40, 60, 80, 160 μ g)。

8 仪器

8.1 气相色谱仪 (带氢火焰检测器)。

8.2 1mL 中头式玻璃注射器。

8.3 12mL 顶空气测定瓶；配有表层涂聚氟乙烯硅橡胶盖及铝片帽。

8.4 电热恒温水浴锅。

9 分析步骤

取来的样品应全部保存在密封瓶中。制成的样品溶液应在 24h 内分析完毕，如超过 24h 应报告溶液的存放时间。

9.1 样品处理

称取 0.5 ~ 1 g（精确至 0.001 g）均匀样品试样至顶空气测定瓶中，加入 3 mL N，N - 二甲基甲酰胺，立即加盖密封，样品溶解后待测。

9.2 气相色谱条件

9.2.1 色谱柱：44mm × 2m 玻璃柱。填充 GDX - 102（60 ~ 80 目）。

9.2.2 温度

柱温：170℃；

汽化温度：180℃；

检测器温度：220℃。

9.2.3 气体速度

载气 N₂ 流速：40mL/min；

氢气流速：44mL/min；

空气流速：500mL/min。

9.2.4 其他条件

仪器灵敏度：10¹；

衰减：1；

纸速：0.7cm/min。

9.3 测定

9.3.1 气相色谱调至最佳工作状态（参考 9.2），将待测样品瓶放入 90℃ ± 1℃ 水浴中准确加热 40min，取液上气 1.0mL 进色谱，必要时可调节顶空气的取用量，以适应不同含量样品的测定。

9.3.2 标准曲线制作：先将 5 只顶空气瓶分别加 3.0mL，N，N - 二甲基甲酰胺，然后各取 0.2 mL 标准使用液系列（7.5），分别加入测定瓶中。此时各测定瓶中的丙烯腈含量分别相当于 4，8，12，16，32μg，立即将瓶盖密封，混匀，置于 90℃ 水浴中，以下同样品测定，即分别取顶空气 1.0mL。注入色谱仪，测量峰高。以丙烯腈含量为横坐标，

峰高为纵坐标绘制标准曲线，根据样品的峰高定量。

9.4 计算

见式 (6)。

$$X = \frac{A \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (6)$$

式中：X——样品中丙烯腈的含量，mg/kg；

A——相当于标准的含量，Pg；

m——试样的质量，g。

9.5 重复性

同一操作者，在同一仪器上，对同一试样的两次平行测定的相对偏差，应不超过 15%。
